

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent

Laid-Open Number: Sho 59-35423

Laid-Open Date: February 27, 1984

Application Number: Sho 57-146562

Application Date: August 24, 1982

Applicant: Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

1. Title of the Invention

Process for Fabricating Semiconductor Device

2. Scope of Patent Claim

1. A process for fabricating a semiconductor device, characterized in that it is a process for fabricating a semiconductor device comprising a substrate provided thereon at least one of PI and NI junctions, provided that an intrinsic or a substantially intrinsic semiconductor layer which constitutes the I-type semiconductor layer is fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition using a purified hydride or halide of silicon or germanium whose impurity concentration concerning gaseous oxide is controlled to 0.03 ppm or lower or the same concerning gaseous carbide expressed by  $C_nH_m$  ( $m \geq 2$ ) is controlled to 0.5 ppm or lower.

2. A process for fabricating a semiconductor device as claimed in Claim 1, wherein, the reactive gas comprising a

hydride or a halide of silicon or germanium is purified by using a molecular sieve or a zeolite having an effective pore size in a range of from 2.9 to 4.65 Å .

3. A process for fabricating a semiconductor device as claimed in Claim 2, wherein, the molecular sieve or the zeolite is expressed by a molecular formula  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2) \cdot 27 - 30\text{H}_2\text{O}$  or  $(\text{K}_4\text{Zn}_2)(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2) \cdot 27 - 30\text{H}_2\text{O}$ .

4. A process for fabricating a semiconductor device as claimed in Claim 2, wherein, the molecular sieve or the zeolite is cooled to a temperature in the range of from -100 °C to room temperature.

### 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a photoelectric conversion device having at least one PIN junction, said device fabricated by using a high purity gas for semiconductor fabrication whose concentration of carbon or oxygen is decreased to an extremely low level, and to a process for fabricating the same.

An object of the present invention is to provide a photoelectric conversion device comprising a substrate, optionally having thereon a first electrode, and a non-single crystal semiconductor layer having at least a PIN junction fabricated by depositing layers of a P-type, an I-type, and an

N-type semiconductor. In an intrinsic or a substantially intrinsic semiconductor layer (i.e., a semiconductor layer into which a P-type or an N-type impurity is added either accidentally or intentionally at a concentration of from  $1 \times 10^{14}$  to  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) which generates photovoltaic force upon irradiation of light in the photoelectric conversion device according to the present invention, it is an object to decrease the concentration of oxygen or carbon which induces the generation of recombination centers or which enhances the insulating characteristics to a super low level.

The object above is accomplished in the present invention by taking advantage of the molecular size of the reactive gas that is used in the device fabrication, for example, a gaseous silicide such as silane, polysilane, and silicon fluoride, or a gaseous germanium compound such as germane. More specifically, the reactive gases above have an effective molecular diameter of 4.8 Å or larger.

Accordingly, impurities having an effective molecular diameter (referred to simply hereinafter as "molecular diameter") of 4.5 Å or less, for instance, a gaseous oxide such as water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), gaseous carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), and gaseous oxygen ( $\text{O}_2$ ); or a gaseous carbide such as methane ( $\text{CH}_4$ ), ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}$ , and  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; can be adsorbed and

separated from the reactive gas using a molecular sieve or a zeolite having an effective pore diameter in the range of from 2.9 to 4.65 Å.

The adsorption ability of the molecular sieve or the zeolite can be further enhanced to 50 times or more of its ordinary ability by cooling the adsorbent to a temperature in a range of from -100 °C to room temperature, preferably, in a range of from -70 to -20 °C.

In this manner, the initial intrinsic conversion efficiency of 6 to 8 % under an AM1 condition (100 mW/cm<sup>2</sup>) of a non-single crystal semiconductor, particularly, of an amorphous semiconductor, can be increased to a range of from 11 to 14.5 %.

Particularly in the I-type layer, i.e., the active semiconductor layer, the concentration of oxygen is lowered from the conventional level in a range of from  $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> to  $4 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> to a range not higher than  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, preferably to a range of from  $1 \times 10^{16}$  to  $1 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>, and further lowering the concentration of carbon clusters to a level of  $4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> or lower, preferably, to a range of from  $4 \times 10^{14}$  to  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. Carbon clusters as referred herein signifies cluster-like carbon atoms that are combined by a plurality of C-C bonds inside the semiconductor. In this manner, the density of recombination centers inside a semicon-

ductor, for example, a silicon semiconductor, is successfully lowered from the initial  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or lower, and preferably, to a range of from  $5 \times 10^{14}$  to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Conventionally, inside a semiconductor, specifically a silicon semiconductor, oxygen atoms have been believed to locally form Si-O-Si bonds to impart insulating properties to the semiconductor. However, in case oxygen atoms aggregate into a cluster containing from several to several tens of atoms inside the semiconductor, the clusters then provide recombination centers for the electrons or holes. These recombination centers function as killers of the minority carriers which generate upon the irradiation of a light. It has been confirmed that this clearly occurs in a non-single crystal semiconductor fabricated by a plasma enhanced chemical vapor deposition process. Furthermore, the dangling bonds of oxygen have found to function as N-type donor centers. Thus, it has been found that a semi-amorphous (semi-crystalline) structure-sensitive non-single crystal semiconductor having lattice strain is readily rendered N type-conductive.

Accordingly, it is believed particularly important from an industrial point of view to fabricate a structure-sensitive intrinsic semiconductor from which oxygen atoms are substantially removed. The oxygen atoms are preferably present

at a concentration as low as possible, because they provide the donor centers. Intrinsic semiconductors as referred herein signify those having a Fermi level at approximately the center of the band width.

Considering carbon atoms, furthermore, ethane and other hydrocarbon compounds expressed by  $C_mH_n$  (where,  $m \geq 2$ ) have found to directly intrude into the semiconductor to generate a plurality of recombination centers. These recombination centers decrease the life time of carriers, and particularly, that of the holes.

In the light of the aforementioned circumstances, the semiconductor device according to the present invention is characterized in that impurities are removed from the silicon semiconductor. The device according to the present invention is also characterized in that said semiconductor comprises silicon added therein hydrogen or oxygen atoms as the principal components, because hydrogen and oxygen atoms function to neutralize the recombination centers, and that a trivalent or pentavalent impurity is added at a concentration of from  $10^{14}$  to  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  to shift the Fermi level of the resulting semiconductor.

In general, silane molecules are less than 5 Å (more specifically, from 4.8 to 5 Å) in effective molecular diameter. Germane molecules are about 6 Å in diameter.

(Polysilane are further larger in effective molecular diameter.)

Considering a reactive gas comprising molecules having the smallest effective molecular diameter, i.e., silane (monosilane) molecules, for instance, the gas contains other impurities as listed in Table 1.

Table 1

	<u>For Epitaxial</u>	<u>For Electronics</u>
Purity (%)	99.99	99.9
Hydrogen (ppm)	300	3,000
Nitrogen	5	50
Oxygen	0.1	1
Argon	10	50
Helium	10	50
Methane	5	50
Ethane	0.1	0.5
Ethylene	0.1	0.5
Propane	0.1	0.5
Propylene	0.1	0.5
Chloride	10	50
Water	3	5

In a practical process of epitaxial growth of a semiconductor, the concentration of oxides and nitrides is lowered to about 1/30 of the nominal value due to the



segregation effect which occurs during the gas-solid reaction. Accordingly, a substantially intrinsic semiconductor having a resistivity of  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  or higher can be obtained.

In case of employing plasma enhanced chemical vapor deposition in a temperature range of from  $100$  to  $400^\circ \text{C}$  using glow discharge, however, a physical purification method taking advantage of the segregation can no longer be expected to take place.

It can be readily understood that in the case above using plasma enhanced chemical vapor deposition, the impurities enumerated in Table 1 are directly incorporated into the semiconductor. Oxygen, in particular, wholly reacts with silane to provide reaction products. A part of silane molecules, more specifically, from 1 to 5 % of the entire molecules, is activated (ionized) by the plasma reaction. Accordingly, it has been found that silane is condensed inside the thin film semiconductor at an extremely high concentration of from  $2 \times 10^{18}$  to  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . This accounts for about 20 to 30 times the concentration of silane in gaseous state.

It is therefore found experimentally that it is extremely important to purify the reactive gas in the reaction apparatus before using it in plasma enhanced chemical vapor deposition process.

Thus, more specifically, it is particularly important in the I-type semiconductor layer according to the device of the present invention to decrease the concentration of oxygen and carbon clusters to  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  or lower and to  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or lower, respectively. The very object of the present invention is to purify the semiconductor.

The present invention is described in detail referring to the accompanying figures.

Fig. 1 shows the scheme of an apparatus for fabricating the semiconductor device according to the present invention.

Referring to Fig. 1, a reactor (1) is equipped with an external heating furnace (21), substrates (22), a pair of electrodes (3), (3), a high frequency generator (2) (for instance, a 13.56MHz or a 100KHz generator), another generator (17) for activating and decomposing the reactive gas, for instance, a 2.45GHz generator or any which produces a microwave 1 GHz or higher in frequency, and an attenuator (18).

The microwave thus generated was supplied from an outlet protected by a ceramic member (19) to the reactor (1) maintained at a pressure of from 0.001 to 10 Torr. The entire reactor is covered with a shield (20) to prevent jamming from occurring. The electric field which develops upon depositing

the thin film semiconductor on the substrates (22) using a reactive gas is controlled to be in parallel with the surface of the substrate. Furthermore, the reactive gases are arranged in such a manner that they make a laminar flow in parallel with the surface of the substrates when they are introduced into the reaction furnace.

The reactive gas is introduced from an inlet (7) using a carrier gas, for example, gaseous hydrogen whose concentration of impurities such as oxygen and water is lowered to 1 ppb or less, and preferably, to 0.1 ppb or less. In case of forming a thin silicon film, a gaseous silicide, i.e., silane, is introduced from an inlet (4). At the same time, diborane diluted to a concentration of from 500 to 5,000 ppm using a P-type impurity, hydrogen, as well as phosphine diluted with hydrogen are introduced from inlets (5) and (6), respectively.

The reactive gases above are introduced into the reactive furnace at a predetermined rate each via pairs of gas purifiers (11) and (14), (12) and (15), and (13) and (16), respectively. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, or 4.5A have an effective pore diameter in a range of from 2.7 to 4.65 Å, and are provided on the inlet side for the reactive gas of each of the gas purifiers. More specifically, molecular sieve or zeolite 4A having an effective pore diameter in a range of

10 Torr, representatively, in a range of from 0.05 to 0.1 Torr.

Fig. 2 shows the characteristic curve of a semiconductor layer deposited using the apparatus illustrated in Fig. 1. A 1  $\mu\text{m}$  thick thin film of a non-single crystal semiconductor is deposited on a substrate, e.g., a glass substrate, at a substrate temperature of 250 °C in a reactor the inside pressure of which was maintained at 0.1 Torr. The conductivity upon irradiation of light (AM1) and dark conductivity in relation with the high frequency output are shown in the graph.

Referring to Fig. 2, the curve (29) shows the change in photoconductivity with that in high frequency output, and the curve (30) shows the dark conductivity. If silane is used as it is without purification, as described in the foregoing, the initial impurities that are present in the gas cylinder are delivered into the semiconductor layer. Those impurities, particularly oxygen or carbon, renders silicon amorphous. Thus, two curves (29) and (30) are shown in Fig. 2. More specifically, a photoconductivity of  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  is obtained at a high frequency output of from 20 to 30 W, however, the crystallinity of a part of the semiconductor is impaired at the same time. Thus, the resulting silicon is rendered semi-amorphous. This happens because oxygen atoms that are present

from 3.5 to 4.3 Å is used. The molecular sieves or zeolite 4A are expressed by a molecular formula  $\text{Na}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2) \cdot 27 - 30\text{H}_2\text{O}$ , and molecular sieves or zeolite 4.5A are expressed by  $(\text{K}_4\text{Zn}_3)(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2) \cdot 27 - 30\text{H}_2\text{O}$ . Furthermore, the gas passed through the molecular sieves or zeolite is passed through a deoxidizer, gas clean (GC-RX, manufactured by Nikka Seiko K.K.).

The chemical adsorptivity of the purifiers can be further increased by cooling them to a temperature in a range of from -70 °C to room temperature. For instance, the purifiers are cooled to -30 °C using electronic thermostat layers (8), (9), and (10). In case of hydrogen diluted phosphine, molecular sieves or zeolite 3A or 4A are used because the effective molecular diameter thereof are about 4.3 Å. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, and 4.5A are found all effective for silane and diborane.

For silane, molecular sieve or zeolite 4.5A is found particularly effective; in addition to oxygen which is apt to function as an N-type impurity, phosphine reduces the surface content to 0.01 ppb.

Evacuation is carried out using an evacuation system comprising a needle valve (25), a stop valve (24), a vacuum pump (23), and then through an outlet (26). The inner pressure of the reactor is thus maintained in a range of from 0.001 to

as impurities in the semiconductor function as donor centers to impart the entire semiconductor N-type conductivity. Conclusively, an intrinsic semiconductor can be obtained by adding boron or any other impurity which imparts the opposite conductive type to the semiconductor at a concentration of from  $1 \times 10^{17}$  to  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , or by controlling the high frequency output in a low region of from 1 to 5 W. However, either of means considerably lowers the photoconductivity to the order of from  $10^{-3}$  to  $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Instead of the conventional methods, the present invention employs a highly purified silane. More specifically, the silane gas for use in the present invention is sufficiently purified in gas purifiers (11) and (14) (Fig. 1). Moreover, gaseous silane is charged inside the gas cylinder after sufficiently purifying the gas.

As a result, photoconductivity curve (27) and dark conductivity curve (28) as shown in Fig. 2 are obtained for the thin film silicon according to the present invention.

The figure clearly reads that a high photoconductivity of  $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  is obtained at low plasma discharge output of from 1 to 10 W, and that a low dark conductivity in a range of from  $10^{-9}$  to  $10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  is obtained. That is, a sufficiently high activation energy as an intrinsic semiconductor is

the present invention is well comparable to that of a single crystal silicon, i.e.,  $10^{-2}$   $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

The present invention is particularly advantageous in that the desired semiconductor is producible at such a low plasma power output. More specifically, in fabricating a PIN junction as in the process of the present invention by sequentially depositing the P-, I-, and N-type layers in this order, a mixed layer is apt to form at the boundary of the layers differing in conductive type if a high plasma power output is applied. More specifically, a distinct boundary is preferably formed between the layers differing in conductive type. Thus, if this is attempted by applying a high plasma power output in case of forming an I-type layer on a P-type layer, for instance, the sputtering effect of the discharge damages the P layer.

In case a microwave at a frequency of 2.45 GHz is applied, the deposition rate of the thin film is found to increase to about 3 to 5 times that for the case referring to Fig. 2. The characteristics of the resulting thin film semiconductor are the same, but the deposition rate is increased because the ionization ratio of the reactive gas can be increased by applying power at a higher frequency of 2.45 GHz. More specifically, in case of depositing a thin film by

flowing silane at a rate of 30 cc/minute under a pressure of 0.1 Torr. for instance, the deposition rate is as low as 1 to 3 Å/second if a high frequency plasma alone is applied. However, the deposition rate can be increased to a range of from 10 to 15 Å/second by simply adding the microwave at a frequency of 2.45 GHz.

Fig. 3 is a graph obtained through an experimentation to show how the gas purifier is effective in purifying silane.

Referring to the graph in Fig. 3, the abscissa shows the concentration of oxygen or carbon of the thin film. The concentration is determined by means of FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). The ordinate of the graph shows the electric conductivity in case light is irradiated to the film.

If both a deoxidizer (14) and zeolite (11) are used, curves (45) and (46) are obtained for the resulting product. Curve (45) shows the change in characteristics of the thin film semiconductor containing carbon at a concentration of  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  while varying the oxygen concentration by applying deoxidation, and curve (46) represents the characteristics which vary in accordance with the change of carbon concentration while setting the oxygen concentration at a constant value of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . At any rate, the conductivity is found to be as low as to fall in a range of from  $10^{-3}$  to  $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .



in case carbon and oxygen are incorporated in the thin film at a concentration of  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. It can be seen that the presence of oxygen atoms in the film considerably lowers the conductivity.

Further referring to Fig. 3, the curves (41) and (42) are drawn using the carbon concentration and the oxygen concentration as the parameters, respectively. More specifically, the former and the latter curves are for the cases in which oxygen and carbon are incorporated at a concentration of  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. A semiconductor having a photoconductivity in the order of  $10^{-2} \text{ cm}^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  can be expected by controlling the concentration of oxygen and carbon to  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  or lower (43) and  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or lower (44), respectively. The conductivity is found to decrease by approximately one third every time the substrate temperature is lowered by  $50^\circ \text{C}$ ; more specifically, from  $250^\circ \text{C}$  to  $200^\circ \text{C}$ , and further to  $150^\circ \text{C}$ .

To control the concentration of oxygen and carbon in the aforementioned values, it is particularly important to control the oxygen concentration in the starting silane to 0.03 ppm or lower. The oxygen concentration in silane can be further decreased to 0.01 ppm, and even to a level of 0.003 ppm by purifying silane in a temperature range of from  $-30^\circ \text{C}$  to  $0^\circ \text{C}$ . By setting the temperature of silane in the lower

region above, the content of hydrocarbon  $C_mH_n$  impurities can be reduced to 0.1 ppm, and furthermore to 0.01 ppm. The concentration of the impurities can be even more decreased to below the detection limit of a mass spectrometer by lowering the purification temperature to  $-100^\circ\text{C}$ . The concentration of oxygen and carbon can be increased respectively to  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  or higher; i.e., a concentration well beyond the detection limit of an FTIR.

Such a high level of purification can be realized by controlling the total leak of the reaction system shown in Fig. 1 to  $1 \times 10^{-10} \text{ cc/sec}$  or lower, and preferably, to  $1 \times 10^{-11} \text{ cc/sec}$  or lower. Accordingly, the mechanism of the joints and the like in the system is also a key factor in achieving a high purity gaseous silane.

Referring to Fig. 4, a structure fabricated by using the fabrication apparatus in Fig. 1 is described. Referring to Fig. 4 (A), a transparent conductive film (33) is formed on a glass substrate (32), and a P-type silicon carbide ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ;  $0 < x < 1$ , e.g.,  $x = 0.8$ ) or a P-type silicon semiconductor (34) is formed further thereon at a thickness of  $100 \text{ \AA}$ . The entire system is then sufficiently evacuated using a cryo pump (45), and a purified silane is introduced therein to form an intrinsic semiconductor layer (31) to a thickness of  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ .

After evacuating the entire system again, a 200 Å thick N-type semiconductor layer (31) is further deposited thereon using silane containing 1 % phosphine. Finally, aluminum film (36) is vacuum deposited in a known manner.

The high frequency power output in the process above is controlled to 5 W while maintaining the substrate temperature of 200 °C. A conversion efficiency of 10.3 % is obtained.

The characteristics of the glass substrate can be further ameliorated by fabricating a photoelectric conversion device of a PIN junction type as illustrated in Fig. 4 (B).

Referring to Fig. 4 (B), a 200 Å thick P-type semiconductor layer (34), a 0.5 µm thick I-type semiconductor layer (33), and a 150 Å thick fibrous structured N-type semiconductor polycrystalline semiconductor layer (35) are deposited on a stainless steel substrate (32) using the apparatus as shown in Fig. 1. An ITO (indium tin oxide containing from 10 % or less of tin oxide) film is vacuum deposited thereafter as a transparent conductive film (43). An aluminum auxiliary electrode (36) is provided thereon to obtain the final structure.

For the structure thus implemented and illustrated in Fig. 4 (B), the characteristic curve for the conversion

efficiency taking the oxygen concentration in the intrinsic semiconductor layer as the parameter is given in Fig. 5.

A conversion efficiency higher than 12 % is achieved under AM1 for an area of 1 cm<sup>2</sup> by controlling the oxygen concentration to  $4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> or lower, and particularly, to  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> or lower. Furthermore, a curve factor exceeding 0.7 is obtained. In case of short circuit current, especially, a maximum value of 20 mA/cm<sup>2</sup> is achieved. The open voltage is in a range of from 0.86 to 0.93 V. A considerable improvement in the characteristics is observed by lowering the oxygen concentration and thereby purifying silicon.

In case of the example above with reference to Fig. 4 (B), the device is fabricated at a low temperature in a range of from 200 to 250 °C by using a polycrystalline fiber-structured semiconductor as the N-type semiconductor layer. For detail of the process, reference can be made to Patent Application No. 57-087801 (filed on May 24, 1982 by the present inventor).

The present invention has been described in detail above by specifically referring to a photoelectric conversion device having a PIN junction. However, the device according to the present invention may have at least two junctions by sequentially forming the layers in the order of PINPIN....PIN. This is an important application of the present invention.

Moreover, the resulting structure may be integrated on a substrate.

The description of the present invention above refers specifically to a case using silane, and particularly, monosilane, as the gaseous silicide. However, the present invention is also effective for a case using polysilane such as disilane, so long as the effective diameter is large enough to be separated by a molecular sieve. Accordingly, the present invention is useful in case  $\text{SiF}_4$  is used, because the diameter of  $\text{SiF}_4$  molecules is as large as 5 Å. In case of germanium, a non-single crystal semiconductor  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) fabricated by using germane ( $\text{GeH}_4$ ) or pure Ge alone may be used for the I-type semiconductor layer of a PIN junction.

In the description above, a photoelectric conversion device comprising a single PIN junction is described. However, the present invention is also effective for an insulated gate field effect semiconductor device having an NIN junction (i.e., a junction comprising, in this order, a source or drain, a channel forming region, and a source or drain) or a PIP junction, as well as for a transistor having an NIPIN or a PINIP junction.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a scheme of a plasma enhanced chemical vapor reactor for use in the fabrication of a semiconductor device according to the present invention.

Fig. 2 is a graph showing the electric characteristics of a semiconductor obtained according to the present invention and that of a conventional intrinsic semiconductor.

Fig. 3 is a graph showing the change of electric characteristics of a semiconductor obtained according to the gas purification method of the present invention.

Fig. 4 is a photoelectric conversion device according to the present invention.

Fig. 5 is a graph showing the characteristics of a photoelectric conversion device according to a scheme shown in Fig. 4 (B).

Applicant for the Patent :

Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Representative : Shunpei Yamazaki

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-35423

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/205  
31/04

識別記号

庁内整理番号

7739-5F

7021-5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭ 半導体装置作製方法

⑯ 特 願 昭57-146562  
⑰ 出 願 昭57(1982)8月24日  
⑱ 発 明 者 山崎舜平  
東京都世田谷区北烏山7丁目21

⑲ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究  
所  
東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置作製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に設けられたPI、NI 混合を少なくとも1つ有する半導体装置の作製方法において、前記I型半導体層を構成する真性または実質的に真性の半導体層は、少なくとも炭化水素気体の不純物濃度が0.03PPM以下の濃度または $C_{6H_6}$  (a22) で示される炭化水素気体の不純物濃度が0.5PPM以下の濃度で保持精製された元素またはゲルマニウム、水素化物またはヘロゲン化物を用いたプラズマ気相法により形成されたことを特徴とする半導体装置作製方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、元素またはゲルマニウムの水素化物またはヘロゲン化物よりなる反応性気体は、有効穴径が2.0〜4.05Åを有するモレキュラーシーブ

またはゼライトにより精製せしめたことを特徴とする半導体装置作製方法。

3. 特許請求の範囲第2項において、モレキュラーシーブまたはゼライトは $N_{20}(A10)$  (S10) 27-50H<sub>2</sub>Oまたは $(K, Zn)$  (A10) (S10) 27-50H<sub>2</sub>Oにて示される分子式を有することを特徴とする半導体装置作製方法。

4. 特許請求の範囲第2項において、モレキュラーシーブまたはゼライトは室温〜-100℃に冷却されたことを特徴とする半導体装置作製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、元素または炭素極低濃度にした超高純度の半導体製造用気体を用いて、PI、NI 混合を少なくとも1つ有する光電変換装置およびその作製方法に関する。

本発明は、基板または基板上の第1の電極と、該電極上にPI、NI 混合を少なくとも1つ有する非

単結晶半導体層を、P型半導体層、I型半導体層およびN型半導体層を積層することにより設けた光電変換装置において、特に光照射により光起電力を発生する活性半導体層である真性または実質的に真性（PまたはN型用不純物が $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度に入為的またはバックグラウンドレベルで混入した）半導体に対し、特に絶縁性の助長または再結合中心の発生をもたらす炭素または炭素を極低濃度にするを目的としている。

本発明は、かかる目的のため、半導体用の反応性気体例えば珪化物気体であるシラン、ポリシラン、フッ化珪素、またゲルマニウム化合物気体であるゲルマン等がその有効分子直径が $4.8 \text{ \AA}$ 以上を有することを利用したものである。

即ち、有効穴径が $2.9 \sim 4.65 \text{ \AA}$ のモレキュラーシーブまたはゼライトを利用して、 $4.5 \text{ \AA}$ 以下の有効分子直径（以下分子径という）を有する不純物である珪化物気体例えば水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）、炭酸ガ

ス（ $\text{CO}$ ）、酸素（ $\text{O}_2$ ）た炭化物気体例えばメタン（ $\text{CH}_4$ ）、エタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）、プロパン（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ）、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等を吸着、除去することを目的としている。さらにこの吸着力を助長するため、この化学吸着をする吸着材を室温 $\sim -100^\circ\text{C}$ 好ましくは $-20 \sim -70^\circ\text{C}$ に冷却し、さらにその吸着能力を50倍以上高めることを目的としている。

かくして従来PIM接合を有する非単結晶半導体特にアモルファス半導体が $\text{AM1}$ （ $100 \text{ mW/cm}^2$ ）の条件下にて6~8%の変換効率しか出なかつたものを、11~14.5%にまで真性変換効率を高めることができた。

特にこの活性半導体層であるI層において、その炭素濃度を従来の $2 \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下好ましくは $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ にまで低め、さらに半導体中にC—C結合を多数有する、即ちクラスタ状に混入した炭素を $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 好ましくは $4 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ にまで下げることにより、半導体例えばシリコン半導体中の再結合中心の密度

を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下好ましくは $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ にまで下げるのに成功したことを特徴としている。

従来、炭素は半導体例えばシリコン半導体中に局部的に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を構成し、絶縁性をのみ示すものとしていた。しかしシリコン中に炭素が数ヶ〜十数ヶ集合してクラスタを作ると、それは電子、ホールの再結合中心を作り、光照射によつて発生した少数キャリアのキャリアとして作用してしまふことは、水素またはヘロゲン元素が添加されたプラズマ気相法により得られた非単結晶半導体においてもきわめて顕著であることが判明した。また、炭素の不對結合手はN型のドナーセンターとしても作用してしまい、非単結晶半導体をアモルファスより子歪を有する構造欠陥性をもつた半導体質（半結晶質）とするとN型化してしまふことがわかつた。

このため、かかるドナーセンターになる炭素を本質的に除去し、構造的に絶縁性を有する真性

（フェルミレベルがバンド中の $n_i$ 付近）の半導体を作るとは工業的応用を考えるときわめて重要であつた。

さらに炭素についても、エタン等 $\text{C}_m\text{H}_n$ （ $m \geq 2$ ）においては、半導体中にそのまま混入し、再結合中心を多く発生させてしまい、キャリア特にホールのライフタイムの減少をもたらしてしまつた。

本発明は、かかる不純物を除去し、シリコン半導体中は珪素と再結合中心中和用に必要な水素または炭素を主成分とし、さらにフェルミレベルをシフトさせるためのI個またはV個の不純物を（ $10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）添加したことを特徴としている。

従来シランは有効分子径を $5 \text{ \AA}$ 弱（ $4.0 \sim 6.0 \text{ \AA}$ ）有し、またゲルマンは約 $6 \text{ \AA}$ をしている。（ポリシラン等はさらに大きな有効分子径を有する）

しかし、例えば最も有効分子径の小さいシラン（モノシラン）において、その反応性気体中



に含有される不純物とすると、表1の如くである。

表 1  
エビタキシアル用 エレクトロニクス用

純度 (%)	99.99	99.9
酸素 (ppm)	300	3000
窒素	5	50
炭素	0.1	1
アルゴン	10	50
ヘリウム	10	50
メタン	5	50
エタン	0.1	0.5
エチレン	0.1	0.5
プロパン	0.1	0.5
プロピレン	0.1	0.5
塩素化合物	10	50
水	3	5

これらを用いて、特にこのエビタキシアル成長をさせる場合、気相-固相反応の際、酸化物および窒化物は偏折効果により、上記表1の約1/30に小さくなる。このため比抵抗  $100\Omega$  以上の実質的真性の半導体を得ることができる。

しかし、100~400°Cで行なわれるグロー放電を用いたプラズマ気相法においては、かかる物理精製である不純物の偏折効果を期待することはできない。

このため、表1の系す不純物はそのまま半導体中に混入し、特に炭素については、すべてシランと反応し、反応生成物を作る。シラン自体については、プラズマ反応により活性化(イオン化)が1~5%であり、そのため実質的にガス状態よりもさらに約20~30倍に濃縮され半導体膜中に混入してしまふことがわかつた。

このため、反応性気体をプラズマ気相法用にする時、その反応装置において精製することがきわめて重要であることが実験的に判明した。

かくして、本発明においては、 $\Delta M1$ にて交換効率を10%以上保証するため、そのI層中に炭素は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、さらにクラスタ状に入れた炭素においても、 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがきわめて重要である。かかる半導体の高純度化を本発明は目的としている。

以下に図面に従つて示す。

第1図は本発明の半導体装置の作製に用いられた製造装置の概要を示す。

図面において、反応炉(1)に対し、外部加熱炉(2)、蓋板(3)、一對をなす電極(4)、(5)、高周波発振器(6) (例えば13.56MHzまたは100kHz)、さらに反応性気体の活性化、分解を行なうため、10Hz以上の周波数のマイクログ波例えば2.45GHzの発振器(7)、アテニュエーター(8)を有しているセラミック管(9)で保護された放出管(10)、0.001~10 Torrに保持された反応炉(1)へマイクログ波を放出させた。反応炉全体は電波障害のないようにシールド(11)がなされ、反応性気体により蓋板

面上に半導体膜を形成させるに際し、電気エネルギーの電界は、被形成面に平行に設けられている。また、反応性気体は被形成面に平行に層流を有するように配置されている。

反応性気体はキャリアガス例えば酸素、水の不純物は0.1ppm以下にまで下げた水を(7)より導入させた。また、窒素膜を形成させようとする場合、窒化物気体であるシランを(4)より導入した。また、P型用不純物である水素により500~5000ppmに希釈されたジボランを(5)より、また同様に水素により希釈されたフォスヒンを(6)より導入した。

これら反応性気体は、ガス精製器(12)、(13)、(14)を介して反応炉に所定の流量導入させた。これらのガス精製器は、反応ガスの入口側に有効孔径2.7~4.65 $\mu$ の3 $\mu$ または4 $\mu$ または4.3 $\mu$ 例えば4.4 $\mu$ の有効孔径3.0~4.3 $\mu$ のモレキュラーシーブまたはゼライトを用いた。このモレキュラーシーブまたはゼライトはNo. (15) (

810) 27-30H<sub>2</sub>Oを4Aは示し、また4.5Aは(4, Z<sub>2</sub>)  
(A10) (810) 27-30H<sub>2</sub>Oの式で示されるもの  
を用いた。さらにこの後に、膜形成用のガスク  
リーン (商品名GC-RX) とともに日化精工製を用  
いた。

さらにこれらの精製器の化学吸着性を向上さ  
せるため、-700°室温、例えば-300°K電圧恒温  
層(9)(10)により冷却した。水素希釈されたフォ  
スヒンについては、その有効分子径が約4.3Aを  
有するため、3Aまたは4Aを用いた。また、シ  
ランまたはジボランに対しては、3A 4A 4.5A  
のいずれもが適用可能であつた。

特にシランに対しては、その中にあつてN化  
しやすい不純物である酸素以外に、フォスヒン  
がその表面を0.01PPbにまで下<sup>4.3A</sup>げ<sup>4.5A</sup>て4.5Aを  
用いることが特に有効であつた。

排気系はニードルバルブ(4)、ストップバルブ  
(4)、真空ポンプ(4)をへて排気(4)させた。反応炉  
内の圧力はニードルバルブ(4)により0.001~10

torr 代表的には0.05~0.1torrに制御した。

第2図は第1 結果によつて得られた特性  
である。即ち、基板温度250°C反応炉内の圧力  
0.1torrとした時、基板例えばガラス上に非単  
結晶半導体層を1μの厚さに形成した場合の光  
照射(AM1)444, 444である。

図面において、シランに対しかかる精製を行  
なわない場合、前記した如くのポンベ内での不  
純物がそのまま半導体層内に入り、特に酸素ま  
たは炭素はシリコンを非晶質化する効果がある。  
このため、光伝導度(4)、暗伝導度(30)を得た。  
即ち、図面において20~30Wの高周波出力にお  
いて、光伝導度は $10^3$ ( $\mu\text{cm}^{-1}$ )を有するが、同時に  
この時半導体が一部<sup>4</sup>半導性を有する非晶質化す  
る。このためこの半導体中の不純物である酸素  
がドナーセンターとなり、N型化してしまう。  
結果として、真性半導体として用いんとする場  
合は、逆の不純物であるホウ素を<sup>1~12</sup> $10^7\text{cm}^{-3}$   
の濃度に添加するか、または1~5Wの低い高周

波出力に<sup>4</sup>な<sup>4</sup>なければならない。しかしこれらはい  
ずれにおいても、光電気伝導度を $10^3\sim 10^7(\mu\text{cm}^{-1})$   
のオーダーにまで下げてしまう。

かかる従来の方法ではなく、本発明はシラン  
中の不純物を精製後(第1図(4)(4))で十分除去  
するとともに、ポンベにシランを充填するに際  
しても、十分なる精製をして充填したものであ  
る。

かくすることにより、第2図において光照射  
伝導度(4)、暗伝導度(4)を得ることができた。

この図面より明らかな如く、光伝導度がプラ  
ズマ放電出力が1~10Wにおいて $10^3(\mu\text{cm}^{-1})$ と大き  
く、加えて暗伝導度が $10^1\sim 10^2(\mu\text{cm}^{-1})$ と小さい。  
即ち、真性半導体としての活性化エネルギーは十  
分大きく、フェルミレベルも<sup>4</sup>2eV<sup>4</sup>を  
有せしめることができた。

さらにこの特性を調べてみたところ、<sup>4</sup>444<sup>4</sup>  
後において弱い結晶化が5~10Wで得られる被膜  
<sup>4</sup>444<sup>4</sup>においてもみられ、これらはアモルファス精

造と結晶化構造の中間構造のセミアモルファス  
(半非晶質)半導体といえるものであつた。

即ち、真性半導体をプラズマ気相法により100  
~300°C例えば250°Cで得ようとする、その時  
このシラン中の不純物が単なるCVDまたはエビ  
タキシャル成長に比べて30~100倍もの濃度に  
入りやすい。そのため、<sup>4</sup>444<sup>4</sup>の不純物の  
混入を可能なかぎり少なくした超高純度シラン  
を用いることはきわめて重要である。かくして  
2~10Wの低いプラズマ出力においても、暗伝導  
度が小さく、かつ光伝導度は単結晶の $10^3(\mu\text{cm}^{-1})$   
と同一レベルの $10^3\sim 10^4(\mu\text{cm}^{-1})$ の値を得ることが  
できた。

特にかかる低い高周波出力で得られることは  
本発明の如くPIII接合を順次P層、I層、N層と積  
層するに際し、その境界領域を面として明確に  
するため、即ちP層上にI層を積層する際、そ  
の<sup>4</sup>444<sup>4</sup>放電の<sup>4</sup>444<sup>4</sup>効果により、下地P層を  
たたき、混合層を作つてしまうことを防ぐこと

ができ、きわめて重要である。

さらに第2図にかいて、2.45GHzのマイクロ波を加えると、反応性気体のイオン化率を高めるため、その特性は同様であつたが、被膜の成長速度が約3~5倍に増し、大きくすることができた。例えばシランを30cc/分、0.1torrで導入し、高周波プラズマのみでは1~3Å/秒と低かつたが、この場合は10~15Å/秒と高速成長させることができた。

第3図は本発明のシランの精製に関し、ガス精製器の有効性を確認する実験をしたものである。

図面にかいて、横軸は酸素または炭素の被膜中の濃度を示し、これはFTIR（フーリエ変換方式の赤外線吸収スペクトル）で調べたものであり、たて軸は光照射膜の電気伝導度を示す。シラン系に酸素精製器(4)、ゼライト(5)をともに用いた場合、曲線(45)、(46)が得られる。曲線(45)は炭素濃度が $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 混入した時の膜

酸素化を行なつた時の酸素濃度をパラメータとした際の特性であり、また曲線(46)は酸素濃度 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ における炭素濃度をパラメータとして得た特性である。いずれにしても炭素、酸素の $10^{-7} \text{ cm}^3$ 、 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 混入した場合、伝導度は $10^{-7} \sim 10^{-8} (\text{acm})$ しかなく、膜酸素の混入が伝導度の低下をもたらす要因であることがわかる。

さらに図面については、曲線(41)、(42)は酸素濃度 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 、炭素濃度 $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ を含有したものであつて、それぞれ炭素濃度、酸素濃度をパラメータとして示している。即ち特に酸素を $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 以下(43)、炭素を $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 以下(44)とすることにより、光電気伝導度は $10^{-6} (\text{acm})$ を期待することができる。基板の温度を250°Cより200°C、150°Cと下げると約1/3ずつその伝導度は低くなつた。

これらの酸素、炭素濃度とするには、シラン中に酸素を0.03PPM以下にすることがきわめて重要であり、特に精製を上記室温ではなく、0°C

-30°Cとすると、酸素不純物濃度は0.01PPM、0.003PPMにまで下げることができる。また、0MHzは0.1PPM、0.01PPMにまで下げることができた。さらに-100°Cにすると、質量分析器にて全く測定不可能である。また形成された半導体層中の酸素、炭素濃度も、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 以上となり、FTIRの検出限界をこえることができた。

もちろん以上の如き高純度とするには、第1図に示された反応系にかいても、その全体のリーク量は $1 \times 10^{-7} \text{ cc/sec}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ cc/sec}$ 以下とすることが重要であり、ジョイント等の漏れも重要であることを付記する。

第4図は第1図の製造装置を用いて形成したもので、図面(A)はガラス基板(3)上に透明電膜(39)、さらにP型炭化硅素(81xG、 $0 < x < 1$ )（例えばx=0.5）またはP型元素半導体(34)により200Åの厚さに形成した。さらにこの後、この反応系をクライボンプ(49)にて十分真空引をした後、精製したシランにより真性半導体層

を0.5μの厚さに(31)として形成した。さらに再び真空引をしてN型半導体層(31)をシランにフォスヒンを1%の濃度に混入して200Åの厚さに形成した。この後、そのアルミニウム(35)を真空蒸着して設けたものである。

高周波出力は5W、基板温度200°Cとした。すると変換効率を10.3%を得ることができた。

このガラス基板の特性をさらに改良するため第4図(B)構造のPIN接合型光電変換装置を作製した。

図面にかいて、ステンレス基板(3)上にP型半導体層(34)I型半導体層(33)N型の順に構造を有する多結晶半導体層(35)を第1図の装置により、それぞれ200Å、0.5μ、150Åの厚さに形成した。さらに透明導電膜(43)をITO（酸化インジウム（酸化スズ0~10%）を真空蒸着し、アルミニウムの補助電極(37)を設けた。

以上の第4図(B)の構造にかいて、真性半導体層に混入した酸素濃度をパラメータとしたその

光電変換装置の変換効率特性を第5図に示す。

酸素濃度が $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ 以下特に $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ 以下特に $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ 以下になると、その変換効率は $1 \text{ cm}^2$ にて $1 \text{ cm}^2$ の面積にて12%をこえることができた。またその曲線の中も0.7をこえ、また特に短絡電流も最高 $20 \text{ mA/cm}^2$ を得ることができるようになった。開放電圧は0.86~0.93Vであつた。やはり酸素濃度が小さくなり、シリコンをよりシリコンらしく作ることにより大きな特性向上がみられた。

第4図(b)の実施例において、N型半導体層を繊維構造を有する多結晶半導体とし、それを $200 \sim 250^\circ \text{C}$ の低温で作ることに関しては、本発明人の出願になる特許願 57-097701 (昭和32.7.19日)に示されている。

以上の説明において、PIN接合を1つ有する光電変換装置を示したが、これを重ねてPINPIN...PIN接合と少なくとも2接合あらしめることも本発明の応用として重要であり、またこれ

らを基板上に形成化してもよい。

また、これ以上の説明においては珪化物気体としてシラン等モノシランを示した。しかしシリラン等のポリシランに対しても、本発明はその有効粒径が大きいことによりそれらを適用することが可能であり、また、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ に関しては同様にその分子径が $5 \text{ \AA}$ と大きいため有効である。またゲルマニウムに関しては、ゲルマン( $\text{GeH}_4$ )を用い非単結晶半導体として $\text{SiGe}$  ( $0 < x < 1$ )またはGeのみをPIN接合が有するI型半導体層に用いることも可能である。

以上の説明においては、PIN接合を1つ有する光電変換装置を主として説明した。しかし半導体層がNIまたはPI接合を少なくとも1つ有する即ちN(ソース・ドレイン)I(チャネル形成領域)N(ドレインまたはソース)、PIP接合を有する絶縁ゲイト型電界効果半導体装置、またはNIPIN、PINIP接合を有するトランジスタに対しても本発明はきわめて有効である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の半導体装置作製用のプラズマ相反応炉の概要を示す。

第2図は本発明を従来の真性半導体の電気特性を示す。

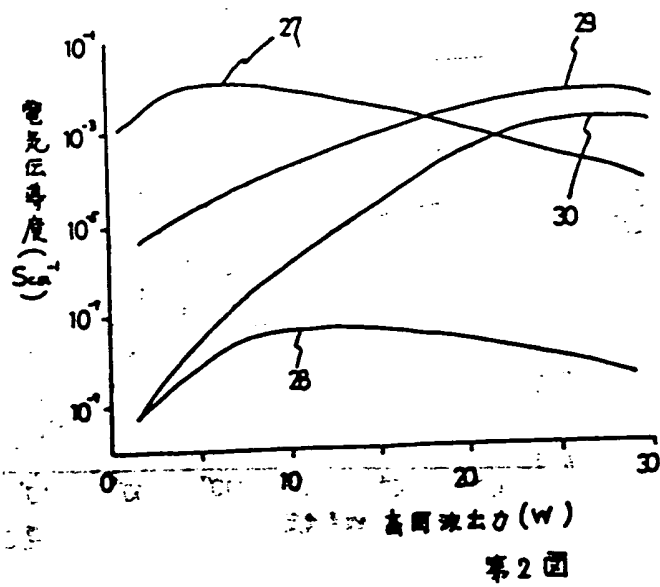
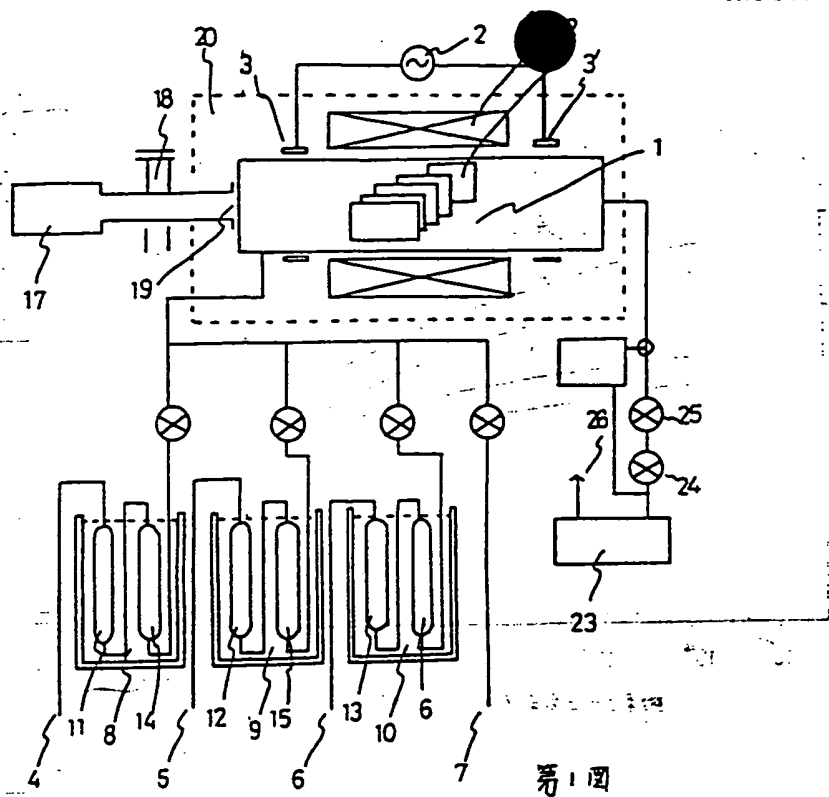
第3図は本発明のガス精製方法によつて得られた電気特性の変化を示す。

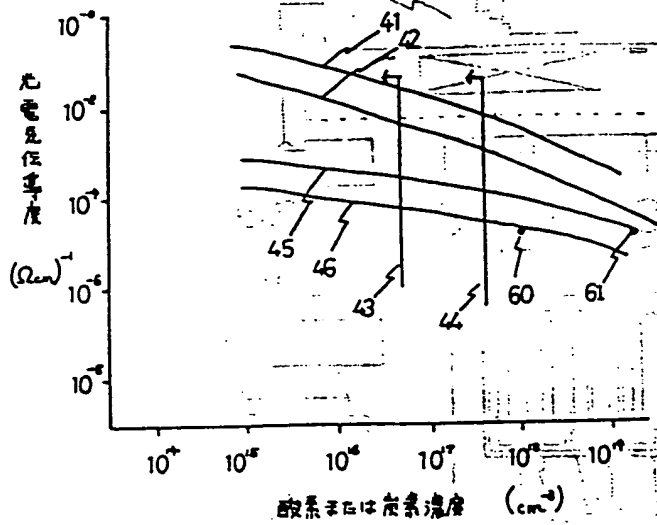
第4図は本発明の光電変換装置を示す。

第5図は第4図(a)によつて得られた光電変換装置の特性を示す。

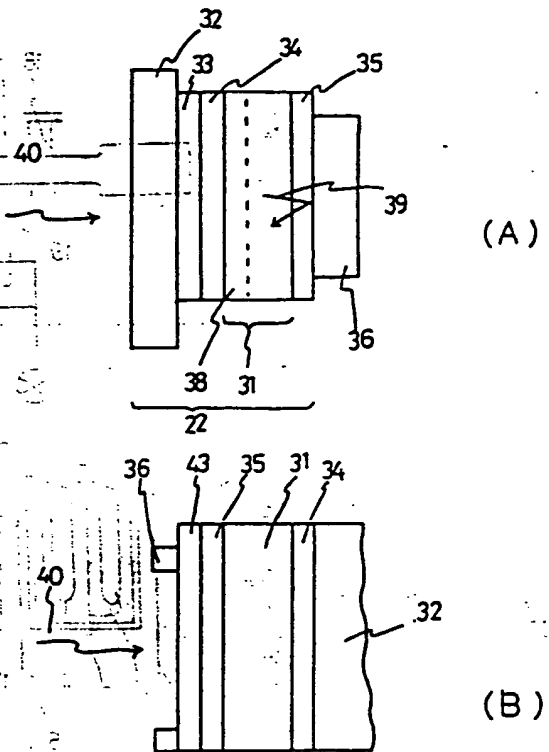
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所  
代表者 山崎 昇平

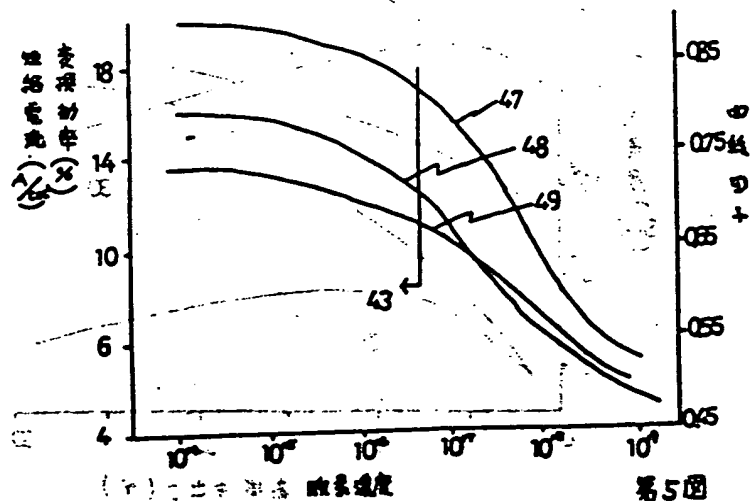




第3回



第4回



### 第5回